

- (54) METHOD OF PRODUCING ELECTRICALLY-CONDUCTIVE PLASTIC MATERIAL
 (11) 56-166039 (A) (43) 19.12.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 55-69960 (22) 28.5.1980
 (71) TOYODA CHUO KENKYUSHO K.K. (72) HAJIME INA(2)
 (51) Int. Cl.³ B29F5/00; B29B1/00, C08J7/00

PURPOSE: To produce a plastic component excellent in the electric conductivity, by effecting powder molding of a mixture that has been prepared by mechanically mixing a thermoplastic powder with an electrically-conductive powder having an average particle size of up to 1/10 of that of said thermoplastic powder.

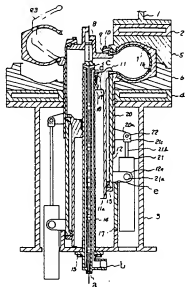
CONSTITUTION: The thermoplastic powder having an average particle size of the order of 400 to 500 μ is mechanically mixed with the electrically-conductive powder (such as carbon powder and nickel powder) having an average particle size of up to 1/10 of that of the thermoplastic powder, this mixture is preformed under a pressure of about 2t/cm², and then the preform is subjected to heat treatment to join the adjacent particles. The particles of the electrically-conductive powder placed in the spaces between the particles of the plastic powder will form a network structure resulted from this joint by the heat treatment, and therefore the obtained component will be improved in its electric conductivity. As the powder molding is carried out using an electrically-conductive powder having a specified particle size, a high electric conductivity can be attained using a small amount of electrically-conductive powder, and further the mechanical strength cannot be lowered.

(54) VULCANIZING APPARATUS FOR TYRE

- (11) 56-166040 (A) (43) 19.12.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 55-71057 (22) 28.5.1980
 (71) MITSUBISHI JUKOGYO K.K. (72) AKIRA HASEGAWA(1)
 (51) Int. Cl.³ B29H5/08

PURPOSE: To simplify the apparatus, to save energy, and to prevent a bead section from being damaged during the vulcanizing step, by connecting a lower end supporter for a bladder of a both-end open type to a raisable cylindrical lower bead ring through a cylinder.

CONSTITUTION: The lower end supporter comprising a lower ring 11 and an outer cylinder 12 is connected through the cylinder 21 to the cylindrical lower bead ring 20. After the completion of vulcanizing, a stopper 17 is withdrawn, a piston rod 21b is extended so that the cylinder 21 itself and the lower end supporter members 11, 12 are lowered along the inner surface of the lower bead ring 20, and at the same time the lower bead ring 20 is raised to lift a vulcanized tire 16. The start of vulcanization is performed such that the cylinder 21 is contracted, the stopper 17 is inserted, and thereafter the press is closed. As the bladder 7 is guided in the lower bead ring 20, the bead section can be prevented from any damage, and further as a cylinder for a center post, etc. are not required, the apparatus can be simplified.

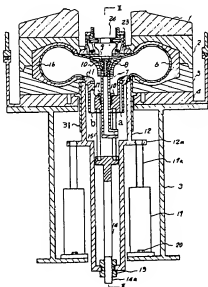


(54) APPARATUS FOR VULCANIZING TYRE

- (11) 56-166041 (A) (43) 19.12.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 55-71058 (22) 28.5.1980
 (71) MITSUBISHI JUKOGYO K.K. (72) AKIRA HASEGAWA(1)
 (51) Int. Cl.³ B29H5/08

PURPOSE: To enable upper and lower clamps to be lowered integrally, to simplify the apparatus, and to save energy, by attaching disengageably a center post for supporting the upper clamp part to the lower clamp part.

CONSTITUTION: The upper part of the bladder 6 is clamped between a receiver metal 8 on which the upper end of the center post 7 is threadably engaged and a holding metal 9, the lower end of the bladder 6 is clamped between a lower ring 11 and an inner cylinder 12, and the center post 7 is attached disengageably to the lower clamping mechanism 11, 12 through a threaded rod 14. After the completion of vulcanization, the ram 24 is lowered, the center post 7 is engaged with the inner cylinder 12 through the threaded rod 14, and the cylinder rod 19a is lowered so that the upper and lower clamp parts are lowered at one time to be housed into an outer cylinder 31. When the vulcanization is started, the engagement is released, and a heating medium is fed into the bladder 6. As a cylinder or the like for the center post are not required, the apparatus can be simplified.



⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—166039

⑮ Int. Cl.³
B 29 F 5/00
B 29 B 1/00
C 08 J 7/00

識別記号

庁内整理番号
7112—4 F
7112—4 F
7415—4 F

⑯ 公開 昭和56年(1981)12月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ プラスチック導電材料の製造方法

⑰ 特 願 昭55—69960

⑱ 出 願 昭55(1980)5月26日

⑲ 発 明 者 伊奈一
名古屋市長久手町大字長湊
番地

⑲ 発 明 者 中島耕一
愛知県愛知郡東郷町春木台1丁

目19番地

⑲ 発 明 者 松田龍夫

名古屋市昭和区戸田町2丁目9
番地

⑲ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湊
字横道41番地の1

⑲ 代 理 人 弁理士 高橋祥泰 外 3 名

明 細 書

8 発明の詳細な説明

1 発明の名称

プラスチック導電材料の製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) 熱可塑性プラスチック粉体と該プラスチック粉体の平均粒径の1/10以下の平均粒径をもつ導電性粉体とを機械的に混合し、該プラスチック粉体表面に該導電性粉体を被覆する工程と、

導電性粉体が被覆されたプラスチック粉体を加圧成形して成形体を形成する工程と、

得られた成形体を該成形体の形状を保持しつつ可能なかぎり高い温度に保持して熱処理を行う工程

とよりなることを特徴とするプラスチック導電材料の製造方法。

- (2) 熱処理工程のあとで成形体に高電圧印加を行なう特許請求の範囲第1項記載のプラスチック導電材料の製造方法。

本発明は導電性のあるプラスチック成形品の製造方法に関するものである。

プラスチックまたはエラストマーへの導電性の付与のために、炭素とか金属などの導電性材料粉末を混合して複合化することは公知である。そして、この複合化に際して、圧延ロール、ブラベンダーなどによる導電性材料の均一分散は行われている。かかる従来の方法でプラスチック導電材料を製造した場合、導電性を高くするために大量の導電性材料の混合が必要であるとか、また大量の導電性材料の混入のために機械的強度の低下が大きいといった問題があった。

本発明はかかる問題の少ないプラスチック導電材料の製造方法を提供するものである。すなわち、本発明のプラスチック導電材料の製造方法は、熱可塑性プラスチック粉体と該プラスチック粉体の平均粒径の1/10以下の平均粒径をもつ導電性粉体とを機械的に混合し、該プラスチック粉体表面に該導電性粉体を被覆する工程と、導電性粉体

が被覆されたアスチック粉体を冷間加圧成形して成形体を形成する工程と、得られた成形体を該成形体の形状を保持しつつ可能な限り高い温度に保持して熱処理を行う工程とよりなることを特徴とするものである。

ここで熱可塑性アスチック粉体とは、ポリエチレン、ポリスチレン、ナイロン等の粉状体を意味する。多くの熱可塑性アスチックの重合により得られる成形態が粉状となっているが、本発明ではかかる製造原形態の粉体を使用することができ、粉体の粒度については、製造する導電材料の機械的強度の向上のためには細かければ細かい程好ましい。しかし、同時に導電性粉体の配合量を増加する必要がある。導電性粉体の配合量もあまり多くなく、かつ機械的強度も高いという相反する目標を満足するためには、粒度分布の巾の大きいアスチック粉末を使用するのが好ましい。例えば、製造原形態のポリエチレン粉末は、粒度250 μ m未満の微粉体80～40%、250 μ m以上の粗大粉体60～70%、平均粒度400～

500 μ mであるが、このような粒度巾の広い粉体の使用は好ましい。

導電性粉体としては、炭素粉とかニッケル粉、銅粉等の金属粉が使用である。導電性粉体の粒度は細かければ細い程好ましいが、得られるアスチック導電材料の導電特性は主としてアスチック粉体の粒度との関係で定まる。すなわち、導電性粉体の平均粒度はアスチック粉体の平均粒度の1/10以下であることが好ましい。導電性粉体の平均粒度がアスチック粉体の平均粒度の1/10を超える場合には、導電性粉体の配合量増加による導電特性向上に対する寄与が低くなる。

アスチック粉体と導電性粉体の配合割合については、希望する導電特性に応じて任意に選択することができる。目標とする導電特性に対して、導電性粉体の最小の配合割合はアスチック粉体の表面に最小膜二重層を形成するのに必要な配合割合である。この二重層の形成に要する導電性粉体の配合割合と、アスチック粉体および導電性粉体の平均粒度の比との間にはつぎの経験式が成立

8

する。

$$\beta = 100 \{ 1 + (\cdot / 4) \}^{-1}$$

ここで、 β は導電性粉体の配合割合(%)

\cdot は両粉体の平均粒度比

\cdot は導電性粉体の形状に関する因子で
1.11～1.87である。

この理論式より、 \cdot が1/10のときの β は22～26%、 \cdot が1/50のときの β は5.5～6.5%、 \cdot が1/100のときの β は2.9～3.5%、 \cdot が1/1000のときの β は0.29～0.36%となる。

しかしながら、実験値は理論値より大きく変り、アスチック粉体と導電性粉体の配合割合については、導電性粉体の導電特性とともに、希望する導電特性に基づいて任意に選択する必要がある。

アスチック粉体と導電性粉体以外にはガラス繊維等の補強剤等を使用目的に応じて配合することができる。なお、アスチックに対する種々の添加剤、例えば、酸化防止剤とか、炭酸カルシウム等の充填剤については個々のアスチック粉体

中に均一に分散させて使用することができる。

アスチック粉体と導電性粉体とを機械的に混合する手段としてはミキサー、ボールミルあるいは攪拌機などの粉砕混合機その他の粉砕をとまわぬ粉体混合機を使用することができる。攪拌機等の粉砕混合機を使用する場合には、混合中に導電性粉体がアスチック粉体の表面に突きささる等で、アスチック粉体表面に安定した導電性粉体の被覆層が得られる。

原料の混合粉体を加圧成形する工程は一定形状の混合粉体を成形型内あるいは成形ローフ間で加圧密化された成形体を得る工程である。成形型内で加圧する場合には成形型の形状に応じた成形品が、また成形ローフを使用する場合には板状あるいは棒状の成形体が得られる。加圧成形時には特別の加温を必要としない。通常の場合室温で実施することができる。圧密体の結合力を高くする等の目的のために加温下で加圧成形することも可能である。しかし加温のため原料混合粉体が流動化することは避けなければならない。原料混合粉

体が流動化し、大きく塑性変形すると次の熱処理工程で大きな変形が生じ目的とする形状の材料が得られない。また導電特性も低下する。成形時の圧力は大きければ大きいほど、成形体の機械的強度向上に対しては好ましいが、熱処理工程への移送中に形状がくずれない程度に十分な圧力であればよい。通常2トン/cm²程度で成形される。

熱処理工程は圧密化された成形体を高温下で保持し成形された形状を保持しつつ、プラスチック粉体どうしを融合するものである。この工程により互いに接しているプラスチック粉体どうしが融合し強い結合が得られる。またプラスチック粉体の表面を被覆している導電性粉体はプラスチック粉体で形成される間隙に押し込められる状態となり導電性粉体自体も互いに融合して網目状構造を形成する。このため、熱処理を施すことにより成形体の機械強度と導電特性は共に向上する。

熱処理条件のうち、まず温度はプラスチック粉体の融点あるいはガラス転位点を中心とする温度が一広のめやすとなる。しかし、プラスチックの

分子量が非常に高いため流動性が乏しい等の場合には融点あるいはガラス転位点より80℃以上も高い温度で処理することも可能である。熱処理時間は長い程好ましい。一般に熱処理時間は熱処理温度と密接に関連し、熱処理温度が100℃高くなると、熱処理時間は約1/2の時間で同一の熱処理効果が期待できる。なお、熱処理時の劣化を防止するため、不活性ガス下で熱処理することも好ましいことである。また、高周波照射による誘導加熱を用いて熱処理時間の短縮を図ることも可能である。

上記熱処理工程によりプラスチック導電材料が完成する。この熱処理工程の後で、さらに得られたプラスチック導電材料に高電圧を印加すると、導電特性がさらに向上する。印加する電圧、時間は数千ボルト/cm以上、好ましくは2000V/cm以上がよい。通電時間は1〜2秒でよい。電圧は絶縁破壊よりはるかに小さい圧であるが、局所放電によるプラスチックの炭化の可能性については高電圧印加を繰返しても機械的強度変化が認めら

7

れないことから、導電性粉体の単なる再配置と推定される。

以下、試験結果を示して、本発明をさらに詳細に説明する。

試験例 1

熱可塑性プラスチック粉体として製造原形態の高密度ポリエチレン粉体(以下、HDPE粉体と称す)を用いた。このHDPE粉体の粒度分布は粒径500μm以上のもの80%、500〜250μm 85%、250〜150μm 17%、150μm以下18%である。導電性粉体としては粒径約500Åのアセチレンブラック(以下、A B粉体と称す)を用いた。このHDPE粉体とA B粉体をA B粉体の容量%で0.25%〜15%配合した14種類の組成の原料を作り、各原料ごとに容量1gの潰滅機で1時間潰滅し、原料能合粉末を調製した。次に円柱状の成形型に原料混合粉末を入れ密置において5ton/cm²の圧力で圧密化し直径10mm、厚さ5mmの板状成形体を得た。次にA B粉体の配合割合が8%以下の板状成形体については184℃

8

で1時間、4%の板状成形体については140℃で1時間、6%以上の板状成形体については160℃で1時間熱処理を行なった。このようにして14種類の導電材料を得た。次に各導電材料の体積固有抵抗率(ρ_v)を求めた。結果をA B粉体の配合量との関連で第1図の実験(白丸)で示す。なお、参考までに押出機でHDPE粉体とA B粉体とを混合して原料を調製し、射出成形した材料の体積固有抵抗率(ρ_v)とA B配合量との関係を第1図の破線で示す。第1図より、本発明の製造方法で得られる導電材料は導電粉体の配合割合が低くとも体積固有抵抗率(ρ_v)が小さく、導電特性がすぐれているのがわかる。

なお、本発明の方法で得られる導電材料の引張強さは205〜215kg/cm²であり、耐熱加工成形法で得た材料の引張強さはほぼ同一であった。

試験例 2

試験例1で用いたのと同じHDPE粉体と導電性粉体として粒径6〜8μmのニッケル金属粉体(以下、N1粉体と称す)とを用いて、第2図の配

9

10

合割合の混合粉を作り、各々押出機で1時間押出
して原料混合粉体を調製した。次に試験例1と同
様に圧加成形し、圧密化された成形体を得た。参
考までに一部の圧密化された成形体の体積固有抵
抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)を測定した。次に134°Cで60分
間熱処理を行い導電材料を製造し、各導電材料の
体積固有抵抗率を測定した。次に、一部の導電材
料については2000V/cmの高電圧を1分開印
圧し、その体積固有抵抗率を測定した。

これら体積固有抵抗率とN1粉体配合量との関
係を図2図に示す。第2図中、白丸印は圧密化さ
れた成形体の体積固有抵抗率を、白丸印は熱処理
後の導電材料の体積固有抵抗率を、黒丸印は熱処
理後さらに高電圧印加処理を施した導電材料の体
積固有抵抗率を示す。

第2図より、熱処理を実施することにより、ま
た熱処理と高電圧印加処理とを実施することによ
り、材料の導電特性が著しく向上するのがわかる。
たとえば、 $PV10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の材料をえるに
要するN1粉体配合量は圧加成形体では20%で

あるが、熱処理によって15%に、さらに高電圧
印加によって12%に低減することができ。さ
らに、粉体の取扱いで取り易い品質のパラッキが
均質化できる。因に均一分散の溶融加工成形法に
よると同程度の導電性を得るに要するN1粉体配
合量は25~80%であるので、本発明によると
N1粉体配合量を1/2以下に低減することが可
能になる。

つぎに、出発原料のHDPE粉体の粒径と成形
体の引張り強さの関係を表に示す。ただし、N1
粉体の配合量は20容量%である。

表 HDPEの粒径と成形体の引張強さ

成 形 法	粒径(mm)	引張強さ(Kg/cm ²)
本発明法	未 測 分	247~260
	150以下	270~280
	250~500	164~168
溶融加工成形法	未 測 分	221~287

表において粒径を明示した原料は予め出発原料を

11

12

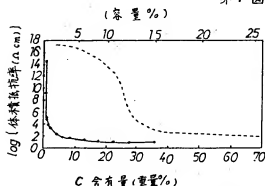
補分したものである。因に溶融加工成形法による
値を併記した。表から明らかなように、本発明法
で150mm以下の粒径の出発原料のとき最大の
引張強さであるが、未測分の製造原形態そのまま
の粉体を用いたときでも、従来の溶融加工成形法
に比べて同程度の引張強さを有する導電材料を得
ることができる。

4. 図面の簡単な説明

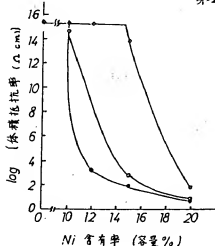
第1図は本発明によるアセチレンカーボンワ
ックの配合量と成形体の体積抵抗率 $\Omega \cdot \text{cm}$ との試
験結果を示し、出発原料は製造原形態の高密度ポ
リエチレン粉体そのままを用いたものである。

第2図は本発明による高密度ポリエチレン粉体
とニッケル粉体とについて、圧縮成形体に熱処理
並びに高電圧印加処理を施すことによる体積抵抗
率の増大効果を示す実験結果である。ただし高密
度ポリエチレンの粒径は250~500mmであ
る。

第1図



第2図



18